

Fibrated admix or polymer and process therefore

Patent
Number: ☐ US4125493

Publication
date: 1978-11-14

Inventor(s): JOHNSTON JONATHAN A;; POSIVIATA RICHARD W

Applicant(s): GATES RUBBER CO

Requested
Patent: ☐ JP62104851

Application
Number: US19770783926 19770401

Priority Number
(s): US19770783926 19770401

IPC
Classification: C08L1/02

EC
Classification: B29C67/14B2, B29H3/00D, C08L1/02, C08L21/00, D01G13/00, D02G3/04C

Equivalents: ☐ BE865493, BR7801859, CA1124927, ☐ CH634773, ☐ DE2813122, ☐ ES468384,
☐ FR2385840, ☐ GB1600909, ☐ GB1600910, ☐ IT1095500, JP1372307C, JP1589991C,
JP2011622B, ☐ JP53123450, JP61038211B, MX4641E, ☐ NL7803353, ☐ SE427933,
SE7803391, ZA7801782

Abstract

A process for preparing: 1) a generally dry fibrated admix; 2) a powdered elastomer/fiber composite master batch or fully compounded stock; or 3) an elastomer/fiber composite master batch or fully compounded stock; by mixing a partitioning agent and, optionally, plasticizers or adhesives with a generally dry defiberized material to define the fibrated admix; and blending the fibrated admix with a powdered polymer to define a powdered master batch or compounded stock; or dispersing the fiber in a viscoelastic mass to define a master batch or fully compounded stock or formed article, and then curing the mass to define an improved fiber composite structure.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-104851

⑬ Int. Cl.⁴C 08 L 21/00
C 08 K 7/02
9/00

識別記号

KDW
KDX

庁内整理番号

6714-4J
6845-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月15日

審査請求 有 発明の数 2 (全21頁)

⑮ 発明の名称 繊維補強ゴム組成物

⑯ 特 願 昭61-83201

⑰ 出 願 昭53(1978)3月30日

⑱ 特 願 昭53-38037の分割

優先権主張 ⑲ 1977年4月1日⑳ 米国(US)㉑ 783926

⑳ 発 明 者 リチャード ダブリュ アメリカ合衆国 コロラド州 80226 レイクウッド サ
ー ボシヴィエータ ウス アイリス ウエイ 1600

㉑ 発 明 者 ジョナサン エイ ジ アメリカ合衆国 コロラド州 80221 デンヴァー モン
ヨンストン テレイ サークル 10231

㉒ 出 願 人 ゼ ゲーツ ラバー アメリカ合衆国 コロラド州 デンヴァー サウス ブロ
ムパニーードウエイ 999

㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外5名

明 細 書

1〔発明の名称〕

繊維補強ゴム組成物

2〔特許請求の範囲〕

1 繊維含有混合物が実質上均一に分散されて
いる繊維補強ゴム組成物において、その繊維含
有混合物は、

(a) 短繊維化され、毛羽立てられ、そして部分
的に解きほぐされ、長さ約 0.03 ~ 2.9 mm の
繊維

(b) カーボンブラック、クレイ又はその混合物
から選ばれた分離剤、および

(c) 油

からなることを特徴とするゴム組成物。

2 繊維含有混合物が実質上均一に分散されて
いる繊維補強ゴム組成物の製造方法において、

(a) 繊維を短繊維化し、約 0.03 ~ 2.9 mm の長
さの繊維を形成し、

(b) その繊維を毛羽立て、そして部分的に解
きほぐし、

(c) その繊維を、カーボンブラック、クレイ又
はその混合物から選ばれた分離剤で粉付けし、
そして

(d) その粉付けされた繊維と油とを混合するこ
とを特徴とする繊維含有ゴム組成物の製造方
法。

明細書の抄写(内容に変更なし) 3頁~60頁

3 発明の詳細な説明

本発明は、加工素材および各種製品に関し、更に詳しくは本発明は、熱硬化性ゴムタイプのポリマー素材あるいは好ましくは粘弾性体素材中に分散し得るほぼ乾燥した繊維含有添加剤用の繊維の調製に関する。

不連続繊維はポリマーおよび弾性体材料用の充填材料あるいは補強材料として長い間使用されてきた。この繊維は、木綿、繊維化木材の如き非再生セルロース、あるいはナイロン、アラミド、ポリエステル、ガラスの如き繊維化合成フィラメントである。セルロース繊維あるいは合成繊維は充填材料として使用されるだけでなく、それらはタイヤ、ホース、動力伝達ベルトのようなゴム製品中の補強材料としても使用されてきた。米国特許第3,697,364号および同第3,709,845号明細書中で詳細に述べられているように、繊維をゴム素材中に良好に混合分散させるのは非常に困難である。と云うのはこれらの繊維はゴム中に均一に分散するというより、むしろ束あるいはブ

とは容易であるかもしれないが、各々のベレット内の繊維クラスターはベレット内あるいは、そのベレットから弾性体マトリックス中へのいずれにおいても、均一にあるいは容易に分散できるものではない。凝固乾燥は、粘弾性体の混合中に容易には破壊しない硬い繊維化ベレットを形成するラテックスを部分的に硬化させる。この硬いベレットは、上記の特許明細書に開示されているような高粘度の粘弾性コンパウンド中では容易に破壊する。この理由は、このより高い粘度の材料が、ホース、タイヤあるいは動力伝達ベルトに通常使用されているようなより低い粘度のエラストマーに比して、混合中にこのベレットに一層大きい剪断力を与えるからである。

ベレットの被密封された繊維クラスターの分散性の低さが、粘弾性体中に混合する間に繊維の配向を妨げ、そして硬化した繊維含有弾性体の物理的性質(例えば抗張力およびヤング率)に影響する。この物理的性質は既して破壊されていない繊維と繊維の凝集比の経験的な関係に依存するようにな

る。このベレットは成形あるいは押し出し中の如き混合ゴム原料の流れを妨げることによりそのレオロジ-性質を妨げる。硬化した弾性体中の繊維の分散が均一でないと、それが歪を受けたときに最終製品の表面にあらたが表われる。

上記の特許明細書には、不連続セルロース繊維類あるいはそれらの混合物を粘弾性体マトリックス中に分散させ、結合させて、改良されたヤングモジュラスを有する加硬複合材料を製造するための改良方法が教示されている。その教示によれば、ゴム中における繊維の分散度は、繊維を液体ラテックス中にスラリー化し、次いでこのラテックスをこの繊維上に凝固させることを包含する方法により高められている。この凝固体を分別し、そして乾燥すれば、ラテックスが配向していない繊維のクラスターを被密封して互に結合している「ベレット」あるいは「カード」状の凝集体が得られる。繊維クラスター上にラテックスを被覆する目的は、ベレットを低温供給押出機、パンバリーミキサーあるいはミルのような強力な混合手段によって粘弾性体中に分散させる際に、繊維-繊維の相互反応や繊維の破壊を低下させることである。

繊維含有ベレットを粘弾性体中に分散させるこ

る。このベレットは成形あるいは押し出し中の如き混合ゴム原料の流れを妨げることによりそのレオロジ-性質を妨げる。硬化した弾性体中の繊維の分散が均一でないと、それが歪を受けたときに最終製品の表面にあらたが表われる。

高いヤングモジュラス、マトリックスモジュラスの向上および高い引張り破断強さのような測定値による繊維化ゴム素材の特性は、必ずしもホース、タイヤあるいは動力伝達ベルトのごときゴム物品を設計し、そして製造する当業者により信頼される臨界的なパラメーターではない。この第一義的な理由は、このようなゴム物品は、応力が歪に比例し且つヤングモジュラスが基礎になっているフック(Hooke)の法則には従わない弾性材料を用いて作られるということである。また、このようなゴム物品は、実質的に破断に対する最大引張り強さ未満の水準の応力で、あるいは大きな伸び率下で操作するように設計されている。繊維/弾性体複合材料の物理的性質は、割断モジュラス(例えば、特定の伸長率、好ましくは繊維複合材

料に対し5~10%における応力)；あるいは種々の繊維複合弾性体に対する応力-歪曲線の比較形状と、作業容量及び疲労寿命を示す応力-歪曲線の投影面積の比との組合せの如き一層伝統的な弾性体技術用語により一層良く特徴づけることができる。しかしながら、「引張降伏値」の比較評価は、弾性体-繊維接着剤系を評価するための良い手段である。

従って、繊維を弾性体中で効果的に使用する方法を達成することは、当該技術分野における重要な進歩である。

本発明を要約すると、本発明は、天然ゴムあるいは合成ゴムまたはそれらの混合物の如き粘弾性体を補強あるいは充填するための極度乾燥した繊維含有混合物を調製する方法を提供する。この混合物を弾性体中に分散させると、ホース、タイヤあるいは動力伝達ベルトのような製品用の改良された物理的特性を有する硬化した繊維-弾性体複合材料が得られる。

本発明の繊維含有混合物は、分級した合成繊維、

ができる。しかしながら、必要であれば、新聞紙材料はハンマ-ミルあるいは同様な機械的作用装置を用いて機械的に繊維化およびフィブリル化することができる。

回転刃を有するような高強度ブレンダー中で、繊維質材料中に状態調節剤が加えられる。セルロースの場合には、水やエチレングリコールのような極性液体を少量加えることができる。この液体は繊維により吸着され、そして(必要であれば)繊維を水溶性接着剤で被覆するためのビヒクルとして作用する。カーボンブラックやクレイのような分選剤を、個々の繊維が互いに分離するのを助けるために繊維混合物に加えることができる。寸断した新聞紙を繊維材料として使用する場合には、このカーボンブラックは混合操作中の繊維化およびフィブリル化の助けにもなる。次に、繊維含有添加剤をより小さい容積に濃縮し、そして遊離カーボンブラックのダストを最小限にするために、油をこの混合物に加えることができる。この油は繊維を粘弾性体基材中に分散させる助けにもなる。

非再生セルロース系繊維あるいはそれら組合せ物素材を状態調節剤と配合して調製される。この状態調節剤はこの混合物を粘弾性体と混合したときの繊維の強化、接着及び分散を助けるものである。

適当な合成繊維素材はその繊維を機械的作用装置によって所望の長さにフィブリル化あるいは分級することにより調製できる。アラミドおよびポリエステルのような柔軟で高強力な繊維は、ブロック化フェノールイソシアネートの溶液を乾燥し、加熱硬化したものの如き剛化剤によりこれらの繊維を剛化させて調製される。ナイロン、ガラス繊維、針葉樹材セルロースあるいは広葉樹材セルロースの如き剛い繊維は剛化処理無しで使用することができる。

寸断した新聞紙のごときある種の繊維原料は、その新聞紙の繊維の大きさの分布が大部分の繊維-弾性体複合材料用としてほぼ満足できるものである。高度の繊維化や選別を必要としない。本来的に剛い(リグニンによって)新聞紙材料は刃による衝撃によって容易に繊維成分化すること

この繊維含有添加剤は次に、配合した弾性体粉末あるいは塊状弾性体と共に使用して、弾性体マスターバッチあるいは完全にコンパウンド化した加工素材のいずれかとすることができる。いずれの場合にも、繊維含有添加剤は、低温供給エクストルダ-、パンバリ-ミキサ-、ミル等のような機械的手段によって粘弾性体中に分散される。この繊維は弾性体中に実質的に均一に分散し、そして混合中に弾性体の流れ方向にほぼ配向する。

ゴムのような繊維-弾性体組成物は、同じ量の繊維含有量で従来技術で得られるよりも高い割線モジュラスの如き改良された物理的性質を発揮する。この改良された特性は、繊維の長さあるいは縦横比に直接依存するというより、むしろ粘弾性体中の繊維の改良された分散性と充填の結果生じるものと考えられる。繊維の縦横比はすべての繊維の固有の特性であり、そして幾つかの物理的性質は常にそれに関連しているが、繊維の形態学上の性質は、ゴムのような弾性体に補強を与えるうえで一層重要であると考えられる。

本発明の第1の目的は、粘弾性体中で混合したときに容易に分散する繊維含有添加剤を提供することである。

本発明の第2の目的は、分級した繊維および乾燥した繊維含有添加剤を調製するための方法を提供することである。

本発明の第3の目的は、改良された物理的および構造上の特性を有する繊維補強複合材料を提供することである。

本発明の利点は、粘弾性体中に混入させる前に繊維を液体スラリー化したり、弾性体で被覆したりする(例えば、ラテックス凝固あるいは圧延による織物のゴム摩擦被覆による処理)ような高価な処理工程が省略されることにある。

本発明の上述の目的および他の目的、あるいは利点は図面及びそれらの説明によって明らかになるであろう。

本発明の好ましい実施態様を説明すると、本発明の実施に際しては数種類の繊維が使用できる。この繊維は粘弾性体中に分散させるために分級さ

れる。繊維の分級あるいはファイブリル化の程度は繊維の種類によって変化する。

合成繊維あるいは非再生セルロース繊維が使用できる。合成繊維は連続モノフィラメントあるいは細断フィラメントとして商業的に入手できる。約6mmの長さの細断フィラメントを原料とするのが好ましい。

アラミドやポリエステルのような柔軟な高強力繊維が、それらを剛化することによりファイブリル化および分級用に調製される。アラミドは、イソフタル酸若しくはテレフタル酸とm-若しくはp-フェニレンジアミンとの縮合生成物から作られた繊維の一般名である。このような繊維の一例は、デュポン社製でケブラー(kevlar)の商品名で販売されている。この繊維は、ブロック化フェノールイソシアネートの13%溶液のような剛化剤で処理し、乾燥し、そして260℃で熱硬化させることができる。ナイロン、ガラス繊維、針葉樹材セルロースあるいは広葉樹材セルロースのような他の繊維はファイブリル化のために予め剛化する

必要はない。新聞紙繊維はリグニンによって元来剛化されている。しかしながら、すべての繊維は必要に応じて任意に予め剛化させることができる。

本明細書で使用する、「繊維成分化(defibrated)セルロース」という用語は、パルプシート、故紙、部分蒸煮木材等の如く、その繊維成分にすでに分離されている木材、大麻亜麻、黄麻、木綿等の如きセルロースを称するものである。「ファイブリル化する(fibrillize)」、「ファイブリル化(fibrilization)」等の用語は、繊維を機械的に叩解する如くして繊維を更に破碎してファイブリルあるいは付属ファイブリルを含むようにすることを意味する。「繊維含有(fibrated)」という語は、繊維または繊維質材料を含有することを意味し、一方、「繊維化(fiberize)」という語は、繊維に細分すること、あるいは繊維に分離することを意味する。

繊維は繊維剛さに実質的に依存する許容できる大きさ範囲になるまでハンマーミルのような装置によって機械的に衝撃される。繊維を機械的に衝

撃することによって繊維はその元の長さ以下の長さに分割され、碎かれ、引裂かれあるいはファイブリル化される。一般により大なる剛さを有する繊維はそれより剛くない繊維よりも長くてよい。従って、許容できる繊維の長さはその繊維を剛化剤で予め処理することにより任意に変えることができる。

予め剛化する、しないに係らず、すべての繊維の許容できる大きさ範囲は約0.03mm〜約2.9mm、より好ましくは約0.1mm〜約2.3mm、そして最も好ましくは約0.2mm〜約1.7mmの中央値長さである。

更に詳細には、未剛化針葉樹材繊維の許容できる大きさ範囲は約0.08mm〜約2.9mm、更に好ましくは約0.2mm〜約2.3mm、そして最も好ましくは約0.6mm〜約1.7mmの中央値長さである。

未剛化広葉樹材繊維に対する許容できる大きさ範囲は約0.04mm〜約1.4mm、更に好ましくは約0.1mm〜1.1mm、そして最も好ましくは約0.3mm〜0.9mmの中央値長さである。

リグニンによって自然に剛化されている新聞紙繊維の許容できる範囲は、約0.8mm～約2.9mm、更に好ましくは約0.2mm～約2.3mm、そして最も好ましくは約0.6mm～約1.7mmの中央値長さ（すなわち、ファイブリル化後の最大縮寸法）である。

合成繊維の許容できる大きさ範囲は約0.03mm～約2.5mmの中央値長さである。

更に詳細には、フィラメントあたり1.5デニールの予め剛化したアラミド繊維の許容できる大きさ範囲は約0.03mm～約1.6mm、更に好ましくは約0.06mm～約1.1mm、そして最も好ましくは約0.17mm～約0.6mmの中央値長さである。

許容できる長さに対する繊維剛さの効果を更に説明すると、フィラメントあたり6デニールの予め剛化処理したポリエステル繊維の許容できる大きさ範囲は約0.05mm～約2.5mm、更に好ましくは約0.13mm～約1.6mm、そして最も好ましくは約0.38mm～約1.25mmの中央値長さである。

幾つかの繊維源はファイブリルするのに高度の機械的作用を必要としない。新聞紙は寸断し、そし

て約40～約50メートル秒の速度を有する回転刃によって粗く繊維化してもよい。回転刃装置の一例としてプロデックス・ヘンシェル社製の50JSS型の加き高強力ミキサーがあげられる。しかしながら、繊維化した新聞紙は、他の繊維のように実質的に完全な繊維化およびファイブリル化のための高度の機械的作用を必要としない。その理由は、新聞紙は上述した長さに近い長さ範囲の繊維から構成されているからである。寸断あるいは粗く繊維化した新聞紙はこの紙を適当なサイズの吐出スクリーンを有するハンマミル中に通すことによって完全に繊維化およびファイブリル化することができる。また時には、部分的に繊維化した新聞紙は、カーボンブラックやクレーのような分離剤を繊維と混合し、そして回転刃ミキサーで混合することにより十分に繊維化することができる。乾燥分離剤は更に繊維のファイブリル化を助ける研磨剤としても作用する。

繊維素材は、繊維を毛羽立たせ、そしてときほぐすために上述の如き滴巻刃タイプのような機械

めめの時間は一様ではないが、通常は約10～15分間である。

繊維と弾性体との間に化学結合が望まれる場合に粉末あるいは液状の接着剤を添加し得る。粉末あるいは液状の接着剤は吸収液体に可溶性であることが好ましく、この場合にはこの接着剤は部分的に繊維を被覆し、あるいは繊維によって部分的に吸収される。セルロース繊維の場合は、それらが広葉樹材、針葉樹材あるいは新聞紙のいずれであっても、水溶性の接着剤が好ましい。その理由は、その接着剤が水分によって溶解され、繊維中に、部分的に吸収され得るからである。予め剛化処理した繊維（例えば、アラミドやポリエステル）に対しては、その剛化剤が（ブロックフェノールイソシアネートのような）化学接着剤でもあることが好ましい。接着剤を繊維に直接加えることによって、確実に接着剤を繊維の各部分上に被覆あるいは振りかけることができる。

乾燥繊維と混合できる適当な接着剤の例は、レゾルシノール/ホルムアルデヒド乾燥樹脂、ある

的作用の混合機中に装入される。また、ファイブリル化処理を受けていない新聞紙のような繊維化された材料は、この混合器中に直接加えることができる。後述するように、ある種の繊維を予めファイブリル化しておくことにより、それをある種の粘弾性体と混合するとき、その物理的特性を改良することができる。

接着を目的として、非再生セルロース繊維を、繊維の約6～12重量部の吸収性液体、好ましくは水やエチレングリコールのような極性液体で処理してもよい。この液体はセルロース繊維によって吸収される。テストを通じて、エチレングリコールあるいは水は繊維の約1～約20重量部の量で加えられることが判明した。過剰の液体を用いても利益はなく、そしてこの過剰の液体は混合中に望ましくない繊維ブリリング（Prilling）を引き起こす作用をする。寸断あるいは切断した新聞紙は混合機中に加えられ、そしてこの紙が繊維成分化され、毛羽立てされるまで衝撃作用を受ける。シート材料を繊維成分化して諸繊維成分にするた

いはレゾルシノールとメラミンとの反応生成物である。合成繊維の場合には、イソシアネート、エポキシ、フェノール樹脂、あるいはレゾトロピンのような接着剤が使用できる。勿論、いずれの接着剤系も、必要とされる結合の種類に応じて使用することができる。この接着剤は特定の弾性体に応じて選択すべきであり、そして当該技術分野で知られているごとく、一般的に知られた重量部（通常は繊維重量に基づき約1～10重量部）で添加されるべきである。すべての接着剤について、繊維を粘弾性体素材に混入し、硬化させそしてテストするときに最大の結果が得られるようにそのpH、硬化時間および温度を考慮すべきである。例えば、硬化した複合材料を室温で72時間熟成するか、あるいは炉中で93.3℃（200°F）で21時間熟成することによって破断に対するモジュラスと抗張力を高めることができる。

この時点で、繊維は互にほぼ分離されているが、これらの繊維はおおよそ毛羽立てされ且つ解かれた繊維状素材中で互にまといつく傾向がある。繊

維に加える油の量は、釣り合った量に減らすべきであり、そして繊維に対して約5～約10重量部の最も好ましい範囲で油が加えられる。

油をカーボンブラックの添加後に加えるときは、繊維に対し約1～約200重量部の油が使用できる。最も好ましくは、2:1～1:2のカーボンブラック:油の比が使用される。いずれの場合にも、油は約1～3分間で繊維組成物に配合される。

油を、繊維とカーボンブラックとの混合物と共に分散させてそれらに付着させる。理論的には、油が繊維上に薄い被覆を形成し、更に粘弾性体中で混合したときに繊維の分散を助ける。このようにして調製した繊維組成物が繊維含有添加剤であり、この添加剤は次にゴムのような粘弾性体と共に使用されて、繊維が弾性体-繊維複合材料の容積の約5～約60%を占める弾性体-繊維複合材料を構成する。

ゴムタイプの粘弾性体の場合には、油の添加剤をゴム自体に配合する代わりに、この繊維含有添加剤中に該他の添加剤を配合し得る。このような

繊維は、クレ-あるいは好ましくは実質的に乾燥したカーボンブラックの如き粒状の分離剤を包ませることにより相互に分離した状態に保つように処理するのが好ましい。カーボンブラックは、一般的に繊維含有添加剤に対して繊維の約5～約100重量部の量で加えられる。完全にコンパウンド化したゴム加工素材を調製すべき場合には、繊維に対し約200重量部のカーボンブラックが使用できる。分離剤を繊維素材と約1～3分間混合して、繊維を粒子で粉付けし、それによって繊維を互いに分離させる。このカーボンブラックは新聞紙のような繊維のファイブリル化を助ける研磨剤としても作用する。混合時間が長すぎるとブリリングが生じることになる。

繊維状組成物に油を添加する順序は、繊維及び分離剤の両方ともが油を吸収するので、考えて行すべきである。繊維に対して約1～約20重量部（最も好ましい場合）の油が乾燥繊維に加えられる。しかしながら、繊維が水あるいはエチレングリコールで予め処理してあるときは、この湿潤繊

添加剤の例は、活性化剤、酸化防止剤、促進剤および硬化剤である。これらの添加剤は、油を繊維に配合した後には繊維素材中に包含させられる。混合時間は約1～3分間でよい。

この繊維含有添加剤は粉末ゴムのような粉末弾性体にも配合できる。このようにして配合した加工素材は、更に化学剤が必要とするマスターバッチであり、あるいは粉末ゴムは完全なコンパウンド加工素材とするに必要なすべての化学剤を繊維含有添加剤とともに含み得る。このような化学剤でのコンパウンド化くすなわち、繊維含有添加剤なしの）は当該技術分野で公知であるので、本明細書中では詳細に説明する必要がない。一方、本発明の繊維含有添加剤は、ゴムのような塊状若しくはスラブ状粘弾性体に直接混合し、マスターバッチ若しくは完全コンパウンド加工素材のいずれかとすることができる。それにもかかわらず、本発明の繊維含有添加剤のすべてのタイプの混合若しくは配合において、粘弾性体は繊維がその中に分散するように高い剪断力を受けねばならない。

このような混合は低圧供給押出機、パンバリミキサー、ミル、ブラベンダーミキサー等中で行うことができる。

繊維調製の詳細および効果。そして本発明の繊維含有添加剤における繊維処理剤の詳細と効果を各種の粘弾性体組成物を用いて確認し、そして試験した。

粘弾性体加工素材について次の組成からなる配合を選択した。

加工素材 A :

成 分	重 量 部
スチレン-ブタジエンゴム	100.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	2.0
酸化防止剤 (sym-ビス-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン)	1.0
促進剤 (N-シクロヘキシル-D-ベンゾチアゾール-スルフエナミド)	1.25
炭 黄	2.0
繊維用接着剤 (使用してもしなくてもよい)	0~3.0
(自己硬化性レゾルシンノール/ホルムアルデヒド乾燥樹脂)	

多数の加工素材 A 組成物を 1975 ASTM 混合操作 D 3182 - D 3187 に従って調製した。多数の繊維含有添加剤を次の成分の組合せを変えて調製した。

て調製した。

成 分	重 量 部
カーボンブラック (HAF)	23~26
油 (プロセス)	0~26
繊維 (0.32cm (1/8 インチ) 円孔スクリーンを有するハンマーミルで繊維成分化した漂白針葉樹材クラフト紙)	0~25

この繊維含有添加剤をミル上で加工素材 A 組成物に加えて、繊維の混合性の容易度を観察しそして評価した。繊維混合の容易度は容易を E、中程度を M、困難を D、そして特別困難を XD として評価した。多数の対照加工素材も、その素材中の繊維の効果が区別できるようにカーボンブラックと油を変えて使用して調製した。

ミルによる混合によって加工素材中の繊維が配向する。混合した試験片を振動ディスク流動計 T₀。まで硬化させ、そして 1975 ASTM テスト方法 D 412 - 08 に従ってテストした。しか

しながら、本明細書に表わしたテストデータはポイソン比による補正は行なわなかった。また、すべての試験片は、50 cm/min の速度で引張った。それは、この速度が、所定のモジュラスに影響を有するからである。5% における割線モジュラス、すなわち M₀ を各種の繊維の繊維加工素材混合物および対照加工素材混合物について測定した。付加的な成分を含む加工素材と、このような成分を含まない対照加工素材との間の割線モジュラスの差、すなわち ΔM₀ は、繊維含有添加剤を変えることにより影響される如く、加工素材中の上記成分自体の効果を示すものである。この加工素材を降伏させるのに必要とされる張力を測定し、接着剤を加工素材/繊維配合物に加えた効果を求めた。繊維の量を変えて各種の加工素材混合物に対し繊維の容積分が一定になるようにした (例えば 5.4% あるいは 12.7%)。第 1 表は 17 個の加工素材混合物に対する繊維補強効果についての繊維含有添加剤を変えたときの影響をまとめたものである。

第 1 表

混合物 No.	繊維 部	繊維 容積%	カーボン ブラック 部	油 ¹ * 炭素剤 部	弾性体マト リックス M ₂ - psi	繊維複合 材料M ₂ psi	△M ₂ psi	引張降伏 ポンド	繊維の 混合容易性
1	10	5.5	-	-	9.8	227	129	3385	XD
2	25	12.7	-	-	9.8	939	84.1	501.4	XD
3	9.3	5.1	2.3	-	11.9	32	20.2	294.1	D
4	9.5	5.1	4.8	-	12.6	34.9	22.3	313	D
5	9.7	5.1	9.7	-	15.2	55.5	40.3	351	D
6	24.9	12.4	6.2	-	15.7	112.4	96.7	500.1	D
7	25.4	12.2	12.9	-	17.8	129.4	112.0	525.7	D
8	26	11.8	26	-	25.6	156.3	130.7	624.4	D
9	27	12.7	6.2	5	16.7	230.1	213.4	591.2	E
10	28	12.7	6.2	10	12.3	207.7	195.4	525.5	E
11	30.8	12.7	6.2	20	11.5	195.6	184.1	502.8	E
12	29.5	12.7	26	5	19.1	224.7	205.6	632.1	D
13	30.7	12.7	26	10	18.5	216.2	197.7	595.6	M
14	33.1	12.7	26	20	18.5	200.6	182.1	551.9	E
15	27	12.7	6.2	5	3*	17.4	155.1	137.7	E*
16	30.8	12.7	6.2	20	3*	13.5	131.6	118.1	E*
17	33.1	12.7	26.0	20	3*	16.6	204.9	188.3	E*

*—ミル上で弾性体マトリックスに加えるのが困難な炭素剤。

1—繊維の部は各々の配合物に対し特定の容積分が得られるように

各々の配合物に対して調節した。

2—100重量部の炭化水素ゴム当たりの油の重量部。

第1表に示すように、カーボンブラックそれ自体は加工素材中の繊維補強効果の効果を改良する。示差割線モジュラス ΔM_s は12.9 psi(カーボンブラックを含まない混合物1)から40.3 psi(9.7部のカーボンブラックを含む混合物5)に高められている。ゴムに対するカーボンブラックの補強効果は対照加工素材を通じて引算されるので、 ΔM_s モジュラスの増加は乾燥繊維をカーボンブラックそれ自体と共に混合することによって起因する。また、繊維を加工素材中に加える困難性は、カーボンブラックが加えられると極めて困難(XD)から困難(D)に低下する。カーボンブラックは、実質的に乾燥した加工素材と実質的に乾燥した繊維を混合するときに、効果的な分散剤として作用すると考えられる。 ΔM_s の増加は加工素材中に繊維がより良く分散した結果である。油を混合物9に加えた場合は、混合容易性が困難(D)から容易(E)に実質的に改良されるという有意義な効果を有することが判る。また、油は割線モジュラス ΔM_s を113.8 psi(混合物

5)から213.4 psi(混合物9)に十分に高める。再言するが、割線モジュラスの向上は、実質的に乾燥した繊維含有添加剤により影響される如く、繊維分散を改良した直接的結果であると考えられる。

混合物9から14までを比較すると、カーボンブラックの量に対する油の割合が十分に小さい場合には、混合容易性が困難(D)(混合物12)に高まることが更に判る。従って、カーボンブラックの量に対する油の量がほぼ同一かあるいはより大なる数値であることが好ましい。

ゴム加工素材に接着剤を添加すると、551.9 ポンド(混合物14)から913.7 ポンド(混合物17)に向上することにより表わされる通り、引張降伏値が十分に向上する。

繊維含有添加剤中に接着剤系を加える詳細と改良度は、加工素材配合物Aにより示される。接着剤を含有せず、カーボンブラックを26部含有する加工素材配合物Aは加工素材配合物Bを意味する。

多数の接着剤系繊維含有添加剤を次の成分の組合せを変えて調製した。

成 分	重 量 部
油(プロセス)	0~10
繊維(針葉樹材漂白クラフト)	(12.7 容量%)
接着剤(自己硬化性レゾルシン -ル/ホルムアルデヒド樹脂)	3
水	0~5
エチレングリコール	3.1~6.9

多数の試験片を上記の繊維含有添加剤と混合し、硬化し、切断しそして上述の方法でテストした。対照用加工素材試験片も作成し、繊維含有添加剤に加えられた各々の成分の変化によるそれぞれの効果を求めた。第2表は粘弾性体の一部を繊維含有添加剤の繊維接着剤系部分でおき換えることにより得られた改良を示す。この表は油単独でも油が繊維混合の努力を容易Eに低下させるための効果的な成分であることも強く示している。

第 2 表

混合物 底	繊維 容量%	油 部	* 接着剤 部	水 部	エチレン グリコール 部	弾性体マト リックス M ₂ psi	繊維複合 材料 M ₂ psi	ΔM ₂ psi	引張り降伏 ポンド	繊維混合の 容易性
18	12.7	0	3	-	-	35.6	170.7	135.1	1107	X D
19	12.7	1	3	-	-	32.8	273	240.2	1278	D
20	12.7	3	3	-	-	30.6	248.9	218.3	1216	E
21	12.7	5	3	-	-	24.2	298.7	274.5	1221	E
22	12.7	10	3	-	-	16.1	287.3	271.2	1157	E
23	12.7	-	3	1	-	35.6	269.1	233.5	1272	D
24	12.7	-	3	2	-	35.6	283.1	247.5	1237	D
25	12.7	-	3	5	-	35.6	264.6	229	1191	D
26	12.7	5	3	1	-	24.2	292.9	268.8	1174	E
27	12.7	5	3	2	-	24.2	290.2	266	1172	E
28	12.7	5	3	5	-	24.2	382.6	358.4	1210	E
29	12.7	-	3	-	3.1	35.9	458	422	1359.1	D
30	12.7	-	3	-	6.9	35.6	516.3	480.7	1182.8	D
31	12.7	5	3	-	3.1	39.1	556.8	517.7	1238.8	E
32	12.7	5	3	-	6.9	25.6	606.8	581.2	1245.3	E

* - 繊維に加えられそして容易に混合した接着剤

第2表に表わされる如く、繊維含有添加剤に油を添加すると、繊維の混合容易性を極めて困難XD(混合物18)から容易E(混合物20~22)に十分に改良し、一方同時に示差モジュラスM₂を135.1 psi(油を含まない混合物18)から274.5 psiの高さ(混合物21)に改良する。混合容易性における改良は、繊維を混合したときに油が繊維を被覆し、そして繊維/ゴム加工素材の界面で可塑化ビヒクルとして作用する結果であると考えられる。引張降伏値と示差モジュラスにおける向上は2倍である。すなわち、油が接着剤を繊維素材中に分配する助けになり、また繊維をゴム加工素材中により均一に分散させることにも寄与している。

水あるいはエチレングリコールは接着剤を溶解するビヒクルとして作用し、接着剤の幾分かを繊維中に少なくとも部分的に浸透あるいは吸着させ、接着を改良する。またこれらの水あるいはエチレングリコールは、接着剤そのもので被覆された繊維に全体にわたって混合容易性を個々に改良する。

水あるいはエチレングリコールのいずれかは油と協力して割線モジュラスに十分な改善を与える(混合物21と比較した混合物28と32)。

粘弾性体加工素材中に繊維含有添加剤を添加するための系を決定することにより、ホース、タイヤあるいは動力伝達ベルトのようなゴム物品に適用した、より一般的な弾性体加工素材と繊維との好ましい相互関係および分散性を確立するために繊維のタイプ、大きさ、原料および量(例えば、容積分)を評価し得る。

幾つかの材料を、ゴム補強における繊維形状の効果を明らかにするために種々の方法で繊維化した。シート化、切断、寸断あるいは他の形状の繊維質材料を、やまば吐出スクリーンHBを有するハンマーミル中に通した。このスクリーンは0.559 mm厚さの材料で作られており、巾0.686 mm、長さ1.27 mmの細長い溝孔が1.191 mm離れて設けられていて約21%の開孔面積となっているものである。このようなスクリーンの一例はミクロ-プル(Micro-Pul)・コーポレーション

の1部であるプルベライジング・マシナリ-

(Pulverizing Machinery)によって販売されているスクリーン底3464-HB027である。

一方、新聞紙はブレンダー中に直接入れることができ、そして約46m/sec.の先端速度を有する衝撃刃により約10分間部分的に繊維成分化できる。この新聞紙は更に、後述する如く新聞紙を用いて添加剤を調製するときには、カーボンブラックの添加後に更に3分間(2分間から5分間に延長)衝撃刃で繊維化される。このカーボンブラックは、繊維化およびフィブル化を助ける研磨剤として作用する。

多数の繊維含有添加剤を、後述の加工素材Cとその20%容積分になるように混合するために調製した。20%容積分を与えるに必要な部数は選択した繊維の比重及び加工素材の配合により勿論変化する。非再生セルロース繊維と加工素材Cとを用いた配合物は20%容積分を与えるのに81.4部の繊維を必要とする。

種々の繊維の調製方法は以下の如くである。

第 3 表

混合物名	纖 維 源	纖 維 調 製 方 法
33	広葉樹材漂白クラフト紙	ハンマーミル、H. B. スクリーン
34	広葉樹材漂白クラフト紙	ハンマーミル、0.508mm. 円孔スクリーン
35	広葉樹材漂白クラフト紙	刃衝撃、46m/sec.
36	針葉樹材未漂白クラフト紙	ハンマーミル、H. B. スクリーン
37	針葉樹材未漂白クラフト紙	刃衝撃、46m/sec.
38	新 聞 紙	ハンマーミル、H. B. スクリーン
39	新 聞 紙	刃衝撃、46m/sec.
40	アラミド、3.2mm. 1.5デニール/フィラメント	ハンマーミル、H. B. スクリーン
41	ナイロン、3.2mm. 3.0デニール/フィラメント	ハンマーミル、H. B. デニール
42	ポリエステル、3.2mm. 6.0デニール/フィラメント	ハンマーミル、H. B. スクリーン

第1図、第4図および第7図はいろいろな方法で調製した繊維の代表的なものであるが、これらは同一のやまばスクリーンを通して処理した混合物33(広葉樹材)、38(新聞印刷用紙)および40(アラミド)のそれぞれに特定のものである。これらの繊維はいろいろな程度に裂かれ、割れ、引裂かれあるいはフィブリル化されている。繊維幹はぶら下がったフィブリルあるいは葉状の部分を含んでいる(第4図および第7図)。広葉樹材繊維と針葉樹材繊維はフィブリル化されてぶらさがったフィブリルを有していることが認められている。このぶら下がったフィブリルは第1図に示したものよりも多い。これらのものは混合物34に用いた $\phi 508$ mm円孔スクリーンのようなより制限的なスクリーンによりハンマーミルからの繊維処理量をコントロールしたものである。混合物34の一層高度にフィブリル化した広葉樹材繊維は、第7図のアラミド繊維に非常に類似したぶら下がったフィブリルを有している。しかしながら、第4図の新聞紙繊維は、やまばスクリーン

を有するハンマーミルによる一層弱い機械的衝撃により高度にフィブリル化される。

第4表に、混合物33~39の非再生セルロース繊維を用いる繊維含有添加剤のための一般的な配合を示す。混合物40~42の合成繊維を使用したときは、配合中の重量部を20%繊維容積分になるように調節した。

第4表

成分	繊維に対する重量部	加工素材Cに対する重量部
繊維(非再生セルロース)	100.00	81.4
エチレングリコール	8.00	
接着剤		
自己硬化性レゾルシノール/ホルムアルデヒド樹脂	7.37	6.0
レゾルシノールとメラミンとの反応生成物	2.46	2.0
ゴム可塑剤[ストラクトール(Structol)A-60]	3.69	3.0
カーボンブラック(HAF)	73.71	80.0
油(ナフテンオイル)	49.14	40

第5表

成分	混合時間(分)
添加： 繊維、エチレングリコール、レゾルシノールとメラミンとの反応混合物	3
添加： レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ゴム可塑剤(脂肪酸反応生成物)	2
添加： カーボンブラック	2 [※]
添加： 油	3

※繊維を上述の衝撃刃で繊維化するとき
は5分間に延長した。

多数の繊維含有添加剤を混合物33~42の繊維を用いて第5表の明細に従って調製した。

第2図および第5図はいろいろな態様で調製し

本発明の繊維含有混合物を約46 m/sec.の刃先端速度を有する刃タイプのブレンダーで調製した。各成分は次の表に従って混合した。

た繊維添加剤の代表的なものであるが、これらは混合物33（広葉樹材）と38（新聞紙）の繊維を用いた特定の繊維含有添加剤である。広葉樹材繊維と新聞紙繊維は、エチレングリコールあるいは油を吸収しているため、わずかにふくれているように見える。しかしながら、少量の溶解していない接着剤粒子は繊維と共に分散している。勿論、液状の接着剤を使用した場合には、この接着剤は繊維表面を直接被覆し、あるいはそれに吸収される。従って、液状接着剤がより有効なものであるとして好ましい。

カーボンブラックは繊維を被覆、すなわち粉付けし、そしてそれら繊維を部分的に隔離状態に保ち、それらを互に分離する。このカーボンブラックは繊維上における白っぽい粉のように見える。と云うのは、SEM方法は電氣的に走査されるサンプル上で金のような導電性被覆を必要とするからである。第2図および第3図は、添加剤中の繊維がカーボンブラックによってどのように分離されているかを明瞭に示している。第5図も、ぶら

下がっているフィブリルと葉状部分上に粉付けされているカーボンブラックを示している。これと比較して、第8図に示した従来技術の広葉樹材はラテックスにより互に結合したクラスター状に接着されている。

加工素材Cは次の成分から調製した。

成 分	重量部
スチレン-ブタジエンゴム (SBR)	100.0
カーボンブラック [※] (HAF)	80.0
補強充填剤 (沈澱した水和シリカ)	15.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	2.0
硫 黄	2.0
ナフテン油	40.0
促進剤 (N-ヒ-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェナミド)	17.5
酸化防止剤 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	2.0
接着剤系 (繊維用HRH系)	
ヘキサメチレンテトラミン	1.6
レゾルシノール	2.5

※指定した量のカーボンブラックを含有する非再生セルロース繊維含有添加剤に対して。

繊維含有添加剤を上記したASTM混合方法に従って加工素材Cと混合した。各種の混合物を上記のようにミルにかけ、硬化させそして切断してサンプルテスト用とする。更に、加工素材Cを、20容積分の広葉樹材繊維の従来技術のサントウェブ (Santweb) D繊維含有添加剤と混合した。Dタイプの添加剤は加工素材CのSBRと適合する。しかしながら、SBRの約20部を加工素材C配合物から差し引き、その分を繊維をカプセル化した適当な等量のゴムで補う。

サイズASTM D412のダンベルサンプルを、幾つかのサンプルでは「木理に沿って」配向した繊維を含む添加剤から作り、そして他のサンプルでは「木理に直角の」繊維を含む添加剤から作成した。「木理に直角の」サンプルは破断すると、埋込まれた繊維が露出し、そして繊維充填、繊維の配向および繊維の分散が見られた。第3図

と第6図は、混合物33～42の繊維からいろいろな方法で調製した繊維-弾性体複合材料の代表的なものであるが、更に詳しく云えば、これらの図は、混合物33の広葉樹材繊維と混合物38の新聞紙繊維を示す木理に直角の破断面である。第3図と第6図は、本発明の複合材料中の繊維が互いに密に充填されていることと、ほぼ全部の繊維が同一方向に配向していることを明らかに示している。

これと対照的に、第9図は、サントウェブD（広葉樹材）という商品名で販売されている従来技術の繊維を示す木理に直角の破断面図である。この従来技術の複合材料は、配向していない繊維を有しており、これは分散していない凝集体や束になったクラスターがあり、分散繊維が存在していない無秩序な領域が残っていることからわかる。また第3図と第6図の複合材料は、第9図の複合材料よりも実質的に多数の繊維を単位容積あたりに有しており、これの第1の理由は本発明の繊維がより短いからである。本発明の複合材料中

の繊維の数は従来技術のものよりも25~100多多いことがわかる。これは、従来技術に比較して本発明の繊維が短かく、ファイブリル化された繊維であることから繊維の分散、充填および配向が改良されたものと考えられる(例えば、サントウエブDの広葉樹材繊維の長さを実質的に短かくしたもの)。

この「木温に沿った」ダンベルサンプルをモデル1123インストロン試験器により5mm/minのクロスヘッド速度で引張り、50%応力検出器を用いて応力-歪曲線を直接測定する。第10図には、混合物33~39の繊維と従来技術の広葉樹材繊維を用いて20%容積分の繊維を有する加工素材C複合材料における応力-歪曲線が示してある。これらの曲線のすべては、ヤングモジュラス、すなわち接線モジュラスが繊維複合材料特性強度の真の表示とは似合わないことを示している。その理由は、この曲線は応力が歪に比例するところに直線部分を有していないからである。

ヤングモジュラス(すなわち接線モジュラス)

受けるのであるから従来技術の広葉樹材複合材料よりも非常に良い疲れ寿命を有するべきである。

第10図の応力-歪分布からして、ハンマーミルで処理し、やまばスクリーン処理した広葉樹材と針葉樹材繊維複合材料が、より低い水準の歪において従来技術にまさる向上した応力容量を示すことが容易に判る。この分布により明らかにされている1つの目立たない面は、繊維複合材料の応力-歪特性が繊維の機械的処理の種類によって影響され得るということである。繊維は機械処理に従って、あるいは異なるタイプの混合によってさえも一緒にコンパウンド化でき、特定の繊維の縦横比の変化に独立している応力-歪関係を与える。

同一タイプの繊維に対する応力-歪分布中に生じる不均衡は、繊維の縦横比が本発明の添加剤による総ての達成できるモジュラスを決めるための最も顕著なパラメータではないことを幾分示唆している。モジュラスに対する繊維縦横比の影響を一層顕著に測定するために、漂白していない針

が、より良い繊維複合材料の第1の指針として使用される場合は、刃衝撃した新聞紙繊維(混合物39)は、従来技術の広葉樹材繊維複合材料よりも明らかな改良を示す。というのは、新聞紙複合材料は、ヤングモジュラス測定のための接線が描かれるところの1%歪水準でより高い応力を有しているからである。しかも、従来技術の広葉樹材繊維複合材料は、上記新聞紙複合材料よりも高い5%割線モジュラスを有しており、そして新聞紙複合材料は、従来技術の広葉樹材複合材料よりも高い破断張力と、高い有用な歪エネルギー(より大なる投影曲線頂域)を有している。

多くの場合に、材料の応力疲れ寿命は、特定の応力水準(例えば、40kg/cm²応力水準における曲線の下投影面積)における材料の歪エネルギー、その材料に有効な総有効歪エネルギー(例えば、引張り破断点までの曲線下の線投影領域)に対する比により示される。40kg/cm²応力水準において、新聞紙複合材料は、この複合材料がその有効歪エネルギーのより低い値において応力を

葉樹材クラフト繊維を上述のやまばスクリーンを有するハンマーミル中に通した。次にこの繊維を20、42、60および100メッシュスクリーンを通して受皿上に分別した。少なくとも50の繊維が各々のスクリーンおよび受皿に保持され、これを光学的に測定し繊維長さとの平均縦横比を求めた。その計算した縦横比は次の通りである。

20メッシュ	65
42メッシュ	54
60メッシュ	42
100メッシュ	29
受皿	13

各メッシュの繊維を前述のように20%容積分になるように加工素材Cと混合する。第11図の混合した応力-歪関係は、各複合材料の得られたモジュラスが繊維の縦横比によって第一義的には影響されないことを示している。繊維の物理的特性が、繊維複合材料の物理的特性に最も重要な役割を果たす。

第12図は、上述した如きやまばスクリーンを有するハンマーミルを通して処理したアラミド、ポリエステルおよびナイロン繊維を20%容積分有する繊維複合材料の応力-歪関係を示す。ナイロン繊維含有添加剤は、セルロースについて上述した如くして調製したが、加工素材Cの重量部はナイロンの比重に応じて調節し、20%容積分になるようにした。アラミド繊維含有添加剤とポリエステル繊維含有添加剤用の接着剤系は、繊維（ハンマーミル処理前）をポリメチレン、ポリフエニルイソシアネートで予め処理し、それらを93.3℃(200°F)で乾燥し、そしてこの接着剤を215.6℃(420°F)で約3分間加熱反応させて調製した。加工素材Cの重量部もアラミドおよびポリエステルが20%容積分になるように調節した。この複合材料の応力-歪関係は、繊維の応力-歪性質の影響を示している。

第10図から読取られる別の重要な特徴は、繊維の機械的処理の種類が、その繊維の形状と、粘弾性体に対するその結果の補強効果を十分に変え

ることである。一層重要なセルロース繊維の幾つかを新聞紙繊維で代替することができる。その理由は、新聞紙が、リグニンを含まないクラフト処理によって製造された広葉樹材若しくは針葉樹材繊維に比較してリグニンにより酸化あるいは脆化されているため、高度にフィブリル化し得るからである。

繊維形状を更に評価するために、新聞紙を繊維化し、そして各種の処理スクリーンを有するハンマーミルを用いてフィブリル化した。

数種の吐出スクリーン形状体が、本発明により所望の大きさおよび形状の繊維を製造するのに使用できる。上述のように、0.67mmの幅を有するやまばスクリーンが満足できるものである。円孔スクリーンも満足に使用でき、それらは繊維を所望の長さに適当に分級する直径を有しており、一方幾つかの繊維（すなわち、アラミド、広葉樹材、針葉樹材および特に新聞紙）の場合にも、上記のスクリーンは繊維形状を十分に変える。テストを通じて、0.5mm〜約2mmの幅の開口を有するスク

リーンが満足できるものであることが判明した。この開示において、幅はスクリーンの開口を特徴づける二次元、すなわち広さの次元を称する。しかし、やまばスクリーンにとって幅とは0.686mm寸法を称する。円孔スクリーンの場合には、幅はその直径のことである。この幅の寸法をコントロールするときは、その中央値繊維長さもコントロールされる。この幅寸法は中央値繊維長さを0.2〜約2.5mmにコントロールし、一方、同時に繊維の長さを最大約2.9mmに制限する。幅が減少するとセルロース繊維のフィブリル化が一層明白になる。また、繊維が短くなるほど、繊維を曲げるために必要な曲げモーメントがそれだけ大となる。しかし、より短い繊維はそれだけまといついたりもつれる傾向が少なくなる。すなわち、その利点は、より短い繊維ほど従来技術の繊維よりも粘弾性体中に容易に混合し、そして充填できることである。

セルロース、特に新聞紙に有益なものと判ったスクリーンはアルパイン(Alpine)・アメリカ

ン・コーポレーションにより販売されているような0.8mmの幅を有する石目台形(rasp trapeze)スクリーンである。ハンマーミルおよび石目台形スクリーンは新聞紙繊維の形状を実質的に変える。この繊維は天然に産出する約2.8mmの中央値長さから約1.7〜約2.3mmの好ましい中央値長さに破断される。この繊維は割られ、引裂かれあるいはさもなければ離解して、その繊維に繊維幹のフィブリル状粒子の外観を与える。この粒子は裂くことができ、そしてその粒子からぶら下がった皮を剥いだような葉状部分と髪の毛状のフィブリルが延びている。上述の如くして（接着剤を除いて）添加剤を調製し、そして加工素材Cと配合すると、この繊維はかなりの補強効果であるが、低下した補強効果を生じる。モジュールの異方性は約2.7の比で残っており、この比は混合物38で得られたものとほぼ同一である。圧延の方向で測定した5%割線モジュラスは、圧延の方向に対し90度で達成される190psiの5%割線モジュラスに比較して約510psiである。

この別のスクリーンを用いて得られる効果は、使用者が一定の容積分及び配合において、繊維構造の関数として新聞紙の補強効率を変更できるようにすることである。理由は完全には理解されていないが、繊維配向性とモジュール異方性は混合物38におけるほぼ同一で残っている。検査すると、繊維素材はゴム中に包含されたときにほぼ破壊され、フィブリル化された主繊維幹とそれに付随する小さいフィブリル、すなわち「葉状」構造を実質的に含んで構成されていることが判る。

多くの場合において、ゴムタイプの弾性体の有用性はそのモジュール異方性特性(例えば、「木理に沿った」物理的特性と90度すなわち「木理に直角の」位置で測定した特性との比較)によって決められる。カーボンブラックは、モジュール異方性に何ら実質的に影響することなくゴムを補強するその能力の故に注目される。一般的に云えば、カーボンブラックの量を増すと、モジュールを改良し、そして引張り破壊時の歪水準を意図ある程度に害することなくゴム素材の引張り破壊点

モジュラスによって達成される。例えば、新聞紙、すなわち混合物38に対する5%割線モジュラスは繊維の配向方向において約920 psi であり、そして繊維配向に対し90度においては約325 psi であり、これは282のモジュラス比になる。

本発明の高い「木理に直角の」モジュラスは改良された繊維分散と多数の繊維による結果であると考えられる。従来技術は長く破壊されていない繊維を使用しており、一方本発明方法はそれより短い繊維を生じる。従って、一定の繊維容積分においては、従来技術で知られているものよりも本発明の場合は本発明の複合材料中の弾性体と混合したより大なる数の不連続繊維が存在している。より多数のより小さい繊維は、従来技術の場合よりも一層均一に繊維が分布し、そしてより高度に繊維が充填されることになる。この繊維の高度の分布と充填によって、未配向でからまった繊維から生じるこの加工素材中の応力の蓄積が避けられるので、隣接する繊維間に実質的均一な加工素材

を大いに高める。ボールミル処理したセルローズ粒子および粉砕した木材微粉末のような粒状充填剤は、モジュール異方性に影響することなくゴムにある程度の補強を与えるが、引張り破壊時の歪水準がモジュラスと同様に大いに減少する。その理由は、これらの粒状粒子はゴムとそれらの界面においてほとんど力を伝達する能力を与えないからである。

繊維を詰め込んだゴム加工素材のモジュール異方性は繊維の配向と分散により影響される。前述の通り、圧延あるいは押出しのような作業中の加工素材の流れ方向は繊維配向に十分に影響を及ぼす。典型的な従来技術の圧延繊維複合材料のモジュール比は約10~15:1である(「木理に沿った」モジュラス:「木理に直角な」モジュラスの比)。

しかしながら、本発明の繊維-弾性体複合材料のモジュラス比は約3~5:1である。この低いモジュラス比は、従来技術よりも高い「木理に沿った」モジュラスと実質的に高い「木理に直角な」

歪を与えられる。

高い「木理に沿った」モジュラスと高い「木理に直角の」モジュラスにより特徴づけられる低いモジュラス比の繊維複合材料を得るために、本明細書に記載した機械的手段により製造したようなタイプの繊維形状は、ゴム加工技術で今までには知られていない程の繊維補強効果を生じる。すなわち、非再生セルローズ繊維は、カーボンブラックにより与えられる程度にやや沿った加工素材の補強に使用しうる。しかしながら、この繊維は、カーボンブラックの容積分の約2.5倍でゴムを高いモジュラスに補強するが、張力破壊が低下する。しかして、加工素材は非再生セルローズ繊維のみで、カーボンブラックを使用せずにコンパウンド化することができ、あるいは存在するカーボンブラックの量を減少させることができる。カーボンブラックを加工素材に配合するとともに、油も弾性体の約5~約100重量部で使用できる。本発明のセルローズ繊維を必要な充填剤としてカーボンブラック、油と組合せて使用するときは、250

部までの量で弾性体の100重量部あたり300総重量部までの充填剤とともに使用できる。

更に詳しくは、本発明のセルローズ繊維(例えば、約0.1mm〜約2.3mmの範囲の好ましい中央値長さを有するもの)は、充填剤としてカーボンブラックを有する油展ゴム中に分散させて、その繊維が得られる複合材料の約5〜約60容積分を構成する複合材料を形成することができる。好ましくは、カーボンブラックと繊維の合計はゴム100重量部あたり約20〜約200重量部を構成し、そしてその繊維は、カーボンブラックと繊維とにより占められる合計の容積分の約25〜60%を構成する。次に、油は従来技術で知られているよりも大きい割合で加えることにより、その複合材料の割線モジュラスを所定値に調節することができる。油は、その油が、繊維容積分の約50〜120%からなる容積分を占めるようにカーボンブラックと繊維の合計重量部の少なくとも80重量%を構成するように加えられる。更に、少なくとも50psiの10%割線モジュラスを有するように、

SEM写真である。

第6図は、第5図の繊維含有添加剤による20%繊維容積分を有する弾性体-繊維複合材料の木理に直角の面を示す倍率100倍のSEM写真である。

第7図は、本発明により調製したアラミド繊維の倍率100倍のSEM写真である。

第8図は、モンサント・カンパニーにより製造され、「サントウェブD」の商品名で販売されている従来技術の繊維含有添加剤を示す倍率100倍および400倍のSEM写真である。

第9図は、第8図の従来技術の繊維含有添加剤により20%繊維容積分を有する弾性体-繊維複合材料の木理に直角の面を示す倍率100倍のSEM写真である。

第10図は、いろいろな方法で調製した広葉樹材繊維、針葉樹材繊維および新聞紙繊維を20%繊維容積分で有する木理に沿った弾性体-繊維複合材料における応力-歪分布を示す。

第11図は、幾つかのスクリーン分級針葉樹材

非常に高油展の繊維-ゴム複合材料も配合し得る。

以上の説明の目的は、本発明を説明するためであって、本発明の範囲を限定するものでなく、本発明の範囲は前記の特許請求の範囲から決められるべきである。

4.図面の簡単な説明

第1図は、本発明により調製した広葉樹材繊維を示す倍率100倍の走査電子顕微鏡(SEM)写真である。

第2図は、第1図の繊維を含む本発明の繊維含有添加剤を示す倍率100倍および400倍のSEM写真である。

第3図は、第2図の繊維含有添加剤による20%繊維容積分を有する弾性体-繊維複合材料の木理に直角の面を示す倍率100倍のSEM写真である。

第4図は、本発明によって調製した如き新聞紙繊維を示す倍率100倍のSEM写真である。

第5図は、第4図の繊維を含む本発明の繊維含有添加剤を示す倍率100倍および400倍

繊維を20%繊維容積分で含む木理に沿った弾性体-繊維複合材料の応力-歪分布を示す。

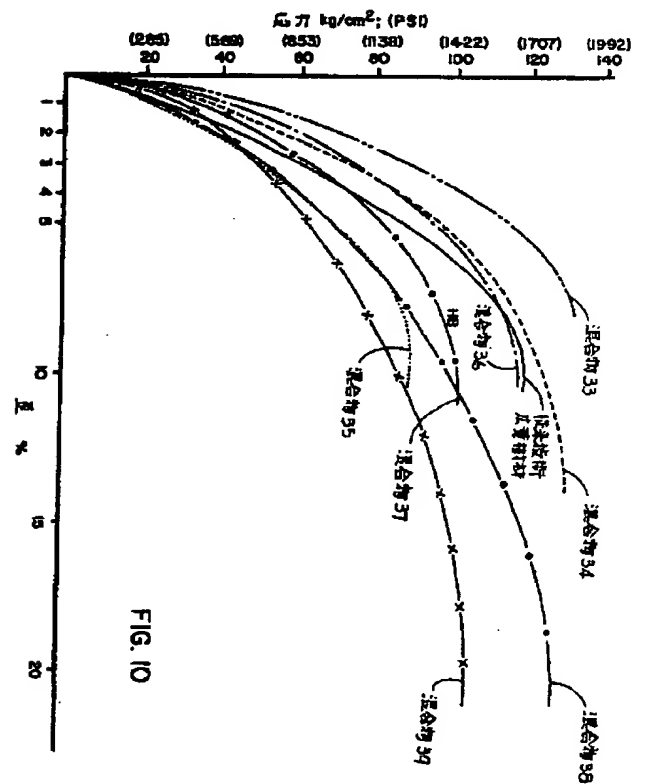
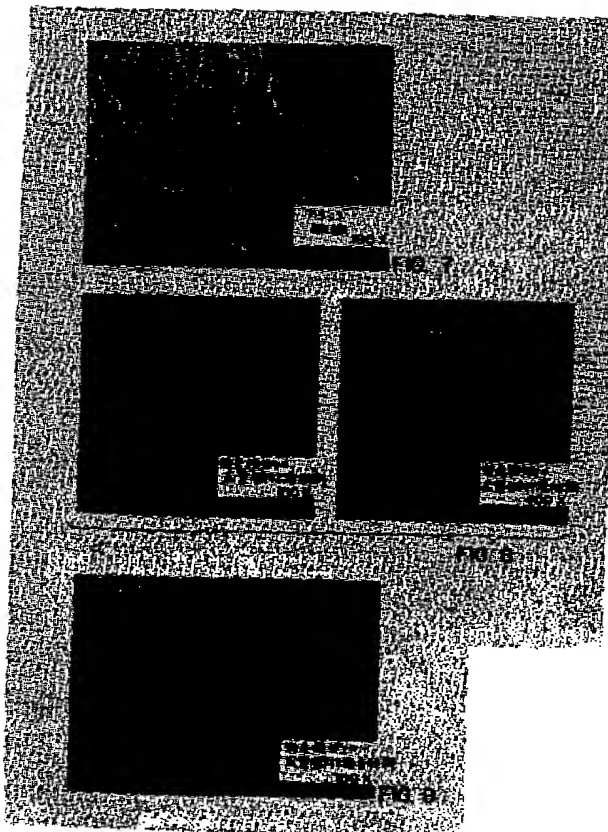
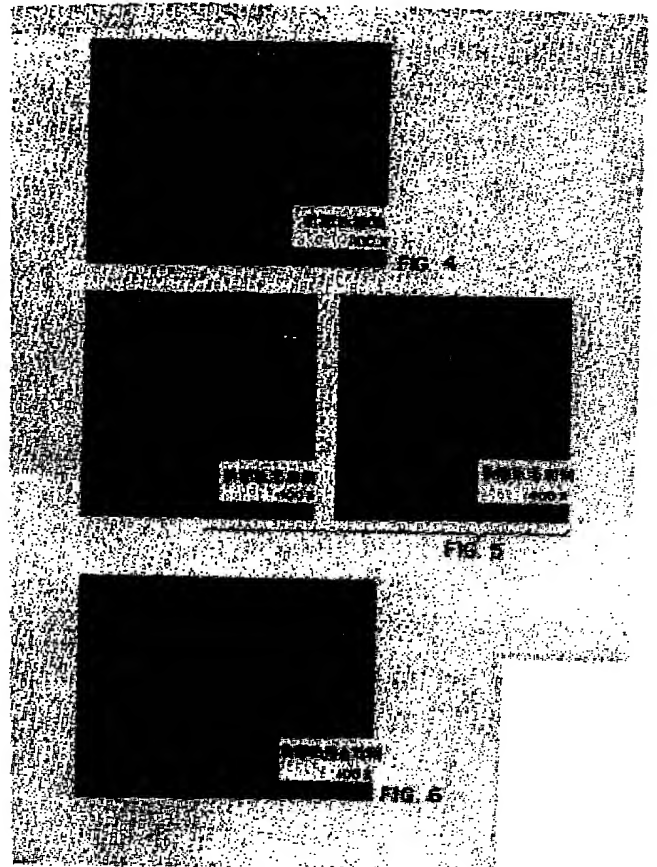
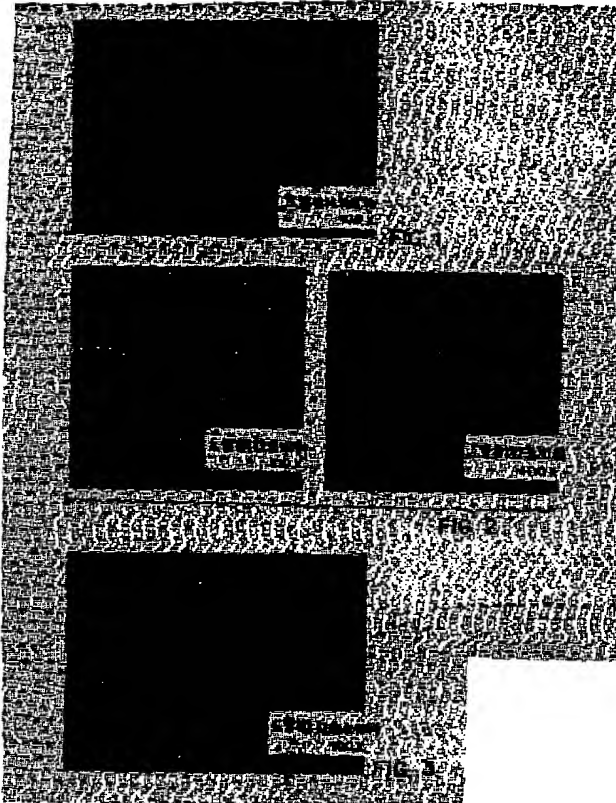
第12図は、各種の方法で調製したアラミド繊維、ナイロン繊維およびポリエステル繊維を20%繊維容積分で含む木理に沿った弾性体-繊維複合材料の応力-歪分布を示す。

代理人 弁理士 湯 浅 恭



(外5名)

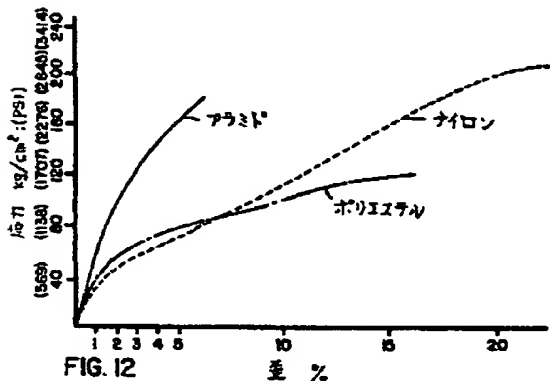
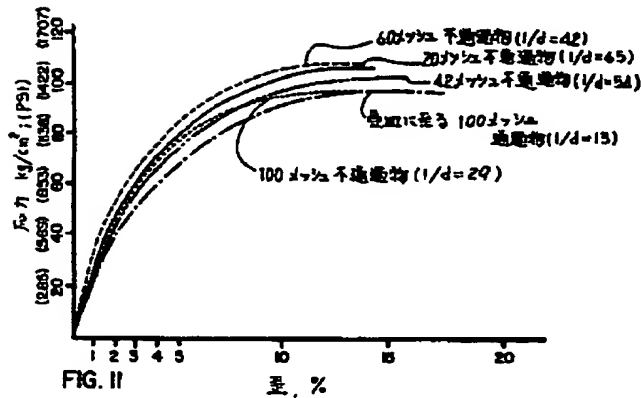
図面の浄書(内容に変更なし)



昭和 61 年 5 月 2 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

適



(別紙)

- (1) 発明の名称を「繊維補強ゴム組成物およびその製造方法」に訂正する。
- (2) 特許請求の範囲を次のように訂正する。
 「1. 繊維含有混合物が実質上均一に分散されている繊維補強ゴム組成物において、その繊維含有混合物は、
 (a) 短繊維化され、毛羽立てられ、そして部分的に解きほぐされ、長さ約 0.03 ~ 2.9 mm の繊維
 (b) カーボンブラック、クレイ又はその混合物から選ばれた分離剤、および
 (c) 油
 からなることを特徴とする繊維補強ゴム組成物。
 2. 繊維含有混合物が実質上均一に分散されている繊維補強ゴム組成物の製造方法において、
 (a) 繊維を短繊維化し、約 0.03 ~ 2.9 mm の長さの繊維を形成し、
 (b) その繊維を毛羽立て、そして部分的に解きほぐし、

- (c) その繊維を、カーボンブラック、クレイ又はその混合物から選ばれた分離剤で粉付けし、
 (d) その粉付けされた繊維と油とを混合し、そして
 (e) その得られた繊維含有混合物をゴムマトリックスに分散させる。

ことからなる繊維補強ゴム組成物の製造方法。」

3. 明細書第 3 頁第 2 行 ~ 第 11 頁第 17 行全部を下記に訂正する。

「本発明は、加工素材および各種製品に関し、更に詳しくは本発明は、繊維補強ゴム組成物およびその製造方法に関する。

不連続繊維はポリマーおよびゴム材料用の充填材料あるいは補強材料として長い間使用されてきた。この繊維は、木綿、繊維化木材の如き非再生セルロース、あるいはナイロン、アラミド、ポリエステル、ガラスの如き繊維化合物ファイブメントである。セルロース繊維あるいは合成繊維は充填材料として使用されるだけでなく、それらはタイヤ、ホース、動力伝達ベルトのようなゴム製品



中の補強材料としても使用されてきた。米国特許第3,697,364号および同第3,709,845号明細書中で詳細に述べられているように、繊維をゴム素材中に良好に混合分散させるのは非常に困難である。と云うのはこれらの繊維はゴム中に均一に分散するというより、むしろ束あるいはプリル(prill)状に互いにかからまる傾向があるからである。すなわち未処理の繊維をゴム材料中に単に分散させたのでは、ゴム材料中に繊維の凝集が起る。ゴム材料中で繊維の凝集が起ると、応力の集中が生じ、ゴム材料の強度は弱くなる。例えば、ゴム材料がV-タイプベルトに使用される時、繊維が凝集した部分に応力の集中、すなわち荷重がかかり、その部分にクラックが生じたりする。

本発明の目的はゴム材料マトリックス中に容易に分散できる繊維を提供することである。

本発明の別の目的はゴム材料と繊維が分離せず、かつ繊維が凝集しないゴム材料補強用繊維含有混合物を含むゴム組成物を提供することである。

本発明の第1番目の発明は、

- (d) その粉付けされた繊維と油とを混合し、そして
- (e) その得られた繊維含有混合物をゴムマトリックスに分散させる

ことからなる繊維補強ゴム組成物の製造方法に関する。

本発明において繊維を短繊維化し、次いで毛羽立たせ、そして部分的に解きほぐす理由は次の通りである。

本発明で使用される繊維の形状は、紙、布、糸、綿であってもよい。さらにナイロン、ポリエステル、アラミド等の合成繊維からセルロース等の天然繊維にまで及ぶ。これらの繊維は、通常長くてかつ2つ以上の繊維がからみ合った状態となっている。これらの繊維をそのままゴム材料中に凝集を起こすことなしに均一に分散させることは通常不可能であろう。そこで本発明では短繊維化し、次いで毛羽立たせそして部分的に解きほぐすのである。

そのように処理された繊維を、カーボンブラ

ック含有混合物が実質上均一に分散されている繊維補強ゴム組成物において、その繊維含有混合物は、

- (a) 短繊維化され、毛羽立てられ、そして部分的に解きほぐされ、長さ約0.03~2.9mmの繊維
 - (b) カーボンブラック、クレイ又はその混合物から選ばれた分離剤、および
 - (c) 油
- からなることを特徴とする繊維補強ゴム組成物に関する。

本発明の第2番目の発明は、

繊維含有混合物が実質上均一に分散されている繊維補強ゴム組成物の製造方法において、

- (a) 繊維を短繊維化し、約0.03~2.9mmの長さの繊維を形成し、
- (b) その繊維を毛羽立て、そして部分的に解きほぐし、
- (c) その繊維を、カーボンブラック、クレイ又はその混合物から選ばれた分離剤で粉付けし、

ク、クレイ又はその混合物の分離剤で粉付けするのは、その粉付けによって繊維が再びからみ合うのを防止するためである。

さらにそのように処理された繊維を油と混合するのは、次の理由である：

油は少なくとも繊維を包み込む作用をなし、かつ繊維とゴム材料とが混合する際の潤滑剤として作用をなす、すなわち繊維とゴム材料とがカレンダー等で混合される際にその繊維のゴム材料中への滑りをよくし、均一に繊維が混合されるようにする。

本発明は

- (i) 繊維の短繊維化
- (ii) その繊維の毛羽立たせ、そして部分的に解きほぐす工程
- (iii) その繊維の特定の分離剤による粉付け、
- (iv) その繊維と油との混合、そして
- (v) その得られた繊維含有混合物をゴムマトリックスに分散させる

の4つの要件の組合せを特徴として、本発明の

繊維はゴム材料中の均一に混合し、かつ繊維の凝集がおこらないことを特徴としている。

本発明の他の利点は、粘弾性体中に混入させる前に繊維を液体スラリー化したり、弾性体で被覆したりする(例えば、ラテックス凝固あるいは圧延による繊維のゴム摩擦被覆による処理)ような高価な処理工程が省略されることにある。」

(4) 明細書を次のように訂正する。

頁	行	訂正前	訂正後
12	1	ファイブリル化	短繊維化
13	15	繊維化	短繊維化
16	6		
"	9		
"	10		
"	14		
"	16		
"	17		
"	20		
17	1	ファイブリル化	短繊維化
"	5		
"	8~9		
20	16		
35	10	繊維化	短繊維化
"	11	ファイブ化	"
37	7	ファイブリル化	短繊維化

37	8	ファイブリル	短繊維
"	10	ファイブリル化	短繊維化
"	11	ファイブリル	短繊維
"	12	"	"
"	19	"	"
38	2	ファイブリル化	短繊維化
41	20	ファイブリル	短繊維
45	2	ファイブリル化	短繊維化
50	6	"	"
"	10	"	"

以 上

手 続 補 正 書(方式)

昭和61年11月27日

特許庁長官 黒 田 明 彦 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第83201号

2. 発明の名称

繊維補強ゴム組成物およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人
住 所
名 称 ゼ ヲーツ ラバー コムパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室
電 話 270-6641~6646
氏 名 (2770) 弁護士 湯 浅 恭 三

5. 補正命令の日付 昭和61年10月28日 (発送日)

6. 補正の対象

- (1) 委任状並 法人図章証明書及訳文
- (2) タイプした明細書 (3頁~60頁)
- (3) 図 面

7. 補正の内容

別紙の通り(尚、(2)(3)の書面の内容には変更なし)